

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 1 078 889 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
28.02.2001 Patentblatt 2001/09

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: **C03B 5/225**, C03B 5/02,  
C03B 5/44, C03C 1/00

(21) Anmeldenummer: 00117289.9

(22) Anmeldetag: 17.08.2000

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 21.08.1999 DE 19939771

(71) Anmelder: Schott Glas  
55122 Mainz (DE)

(72) Erfinder:

- Römer, Hildegard, Dr.  
61184 Karben (DE)

- Klefer, Werner, Dr.  
55126 Mainz (DE)
- Köpsel, Detlef, Dr.  
55126 Mainz (DE)
- Nass, Peter, Dr.  
55120 Mainz (DE)
- Rodek, Erich, Dr.  
55126 Mainz (DE)
- Kolberg, Uwe, Dr.  
55252 Mainz-Kastel (DE)
- Pfeiffer, Thomas Dr.  
55218 Ingelheim (DE)

(54) **Verfahren zur Läuterung von Glasschmelzen**

(57) Es wird ein Verfahren zur Läuterung von Glasschmelzen beschrieben, bei dem Läutergas durch Läutermittel in der Glasschmelze erzeugt wird und bei dem die Glasschmelze auf eine Temperatur zwischen 1650 °C und 2800 °C aufgeheizt wird und das Maximum der Läutergasabgabe durch die Läutermittel oberhalb 1500 °C erfolgt.

**EP 1 078 889 A1**

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Läuterung von Glasschmelzen, bei dem Läutergas durch Läutermittel in der Glasschmelze erzeugt wird.

[0002] Unter Läuterung versteht man in Bezug auf Glasschmelzen die Entfernung von Gasblasen aus der Schmelze. Um höchste Fremdgas- und Blasenfreiheit zu erzielen, bedarf es der gründlichen Durchmischung und Entgasung des geschmolzenen Gemenges.

[0003] Das Verhalten von Gasen bzw. von Blasen in einer Glasschmelze sowie deren Entfernung ist beispielsweise in "Glastechnische Fabrikationsfehler", herausgegeben von H. Jebben-Marwedel und R. Brückner, 3. Auflage, 1980, Springer Verlag, auf den Seiten 195 ff. beschrieben.

[0004] Es sind allgemein zwei prinzipielle Läuterverfahren bekannt, die sich im wesentlichen durch die Art und Weise der Läutergaserzeugung unterscheiden.

[0005] Bei den physikalischen Läuterverfahren wird beispielsweise die Viskosität der Glasschmelze durch Temperaturerhöhung erniedrigt. Zur Erniedrigung der Viskosität werden daher während der Läuterung höhere Temperaturen der Glasschmelze eingestellt als im Einschmelz- und Abstehbereich. Je höher die Läutertemperatur gewählt werden kann, um so effektiver ist die Blasenentfernung aus der Schmelze. Dabei sollte die Viskosität der Schmelze möglichst unter  $10^2$  dPas liegen. Die maximal zulässige Läutertemperatur wird aber durch die Temperaturbeständigkeit des Wandmaterials des jeweils verwendeten Einschmelzaggregats begrenzt, und liegt bei Verwendung von Pt-Legierungen bei maximal 1600 °C und bei Feuerfeststeinen bei maximal 1650 °C bis 1700 °C.

[0006] Weitere physikalische Läuterverfahren zeichnen sich dadurch aus, daß die Glasschmelze in ihren Strömungen beeinflusst wird, daß mechanische Bewegungen der Schmelze durch Bühlern oder Gas-einblasen verursacht werden, daß durch Einwirkungen von Schall oder Ultraschall die Schmelze mechanisch erschüttert wird oder eine Blasenentfernung mittels Zentrifugieren erfolgt. Des weiteren findet die Anwendung von Vakuum (Vakuumläutern) oder Druck (Hochdruckläutern) Verwendung oder durch Aufrauung der Oberfläche wird eine verstärkte Blasenkeimbildung initiiert.

[0007] Am häufigsten werden chemische Läuterverfahren angewendet. Ihr Prinzip besteht darin, daß der Schmelze Verbindungen zugesetzt werden, die sich zersetzen und Gase abspalten, oder Verbindungen, die bei höheren Temperaturen flüchtig sind, oder Verbindungen, die in einer Gleichgewichtsreaktion bei höheren Temperaturen Gase abgeben.

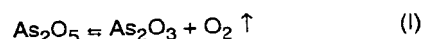
[0008] Zur ersten Gruppe der Verbindungen gehört beispielsweise Natriumsulfat, das zur Läuterung von Kalk-Natron-Gläsern eingesetzt wird. Die Abgabe von  $\text{SO}_2$  und  $\text{O}_2$  erfolgt dabei in einem Temperaturbereich von 1300 °C bis 1450 °C mit einem Maximum bei 1380

°C. Dieser Temperaturbereich entspricht in etwa dem Läuterbereich solcher Gläser.

[0009] Zu Verbindungen, die bei hohen Läutertemperaturen aufgrund ihres Dampfdruckes flüchtig sind und dadurch wirken, sind Halogenide zu zählen. So werden beispielsweise eine Reihe von Borosilicatgläsern mit NaCl geläutert.

[0010] Die letzte Gruppe von Stoffen schließlich umfaßt die sog. Redox-Läutermittel wie beispielsweise Arsenoxid und Antimonoxid. Dabei werden als Redox-Läutermittel polyvalente Ionen eingesetzt, die in mindestens zwei Oxidationsstufen auftreten können, welche in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht untereinander stehen, wobei bei hohen Temperaturen ein Gas, meist Sauerstoff, freigesetzt wird.

Das Redox-Gleichgewicht der in der Schmelze gelösten Substanz läßt sich am Beispiel des Arsenoxids durch die Gleichung (I)



darstellen.

Die Gleichgewichtskonstante K zu (I) kann wie in Gleichung (II) formuliert werden:

$$K(T) = \frac{a_{\text{As}_2\text{O}_3} \cdot p_{\text{O}_2}}{a_{\text{As}_2\text{O}_5}} \quad (\text{II})$$

[0011] In dieser Gleichung bedeuten  $a_{\text{As}_2\text{O}_3}$  und  $a_{\text{As}_2\text{O}_5}$  die Aktivitäten des Arsenti- bzw. Arsenpentoxids und  $p_{\text{O}_2}$  die Fugazität des Sauerstoffs.

[0012] Die Gleichgewichtskonstante K ist stark temperaturabhängig, und über die Temperatur und die Aktivität der oxidischen Arsenverbindungen läßt sich eine definierte Sauerstofffugazität  $p_{\text{O}_2}$  einstellen.

[0013] Bei der chemischen Läuterung kann man im wesentlichen drei Läutereffekte unterscheiden:

1) einen primären Läutereffekt, bei dem in die Blasen, die bei der Zersetzung des Gemenges entstehen, beispielsweise  $\text{CO}_2$ -,  $\text{N}_2$ -,  $\text{H}_2\text{O}$ -,  $\text{NO}$ -,  $\text{NO}_2$ -Blasen, die Gase eindiffundieren, die bei Zersetzung der zugegebenen Läutermittel entstehen, z. B. Sauerstoff aus Redox-Läutermitteln;

2) einen sekundären Läutereffekt, bei dem eine Entgasung der Glasschmelze erfolgt, in dem es zur spontanen Bildung von Gasblasen durch die zugegebenen Läutermittel kommt, z. B.  $\text{O}_2$ -Blasen aus Redox-Läutermittel. In diese Läuterblasen könne Fremd gases wie  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  eindiffundieren, selbst wenn ihr Partialdruck unter  $10^5$  Pa liegt und

3) einen sog. Resorptionseffekt, bei dem sich nach 1) oder 2) entstandene, bei einer Temperaturerniedrigung noch in der Schmelze befindliche aufgeblähte Blasen von zum Beispiel Sauerstoff auflösen, beispielsweise beim Redox-Gleichge-

wicht (I) durch Verschiebung des Gleichgewichts auf die Seite des Edukts.

**[0014]** Für hochschmelzende Gläser, die eine Viskosität von  $< 10^2$  dPas erst oberhalb 1700 °C aufweisen, sind die bekannten Läutermittel, wie  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$  oder  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ , ineffektiv. Die Freisetzung der Läutergase erfolgt bereits beim Einschmelzen, die Läutergase stehen für den sekundären Läutereffekt nicht mehr zur Verfügung. Es findet nur der primäre Läutereffekt statt. Übliche Redox-Läutermittel wie  $\text{As}_2\text{O}_5$  oder  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  zeigen eine effektive Läutersauerstoffabgabe zwischen 1150 °C und 1500 °C mit einem Maximum bei 1220 °C bis 1250 °C, wobei die jeweilige Sauerstoffabgabe außer von der Läutertemperatur im wesentlichen von der Glaszusammensetzung und von der Läutermittelzusammensetzung (ein oder mehrere Läutermittel) abhängt. Es müssen, besonders für hochschmelzende Gläser, größere Mengen an Läutermittel als eigentlich notwendig eingesetzt werden, um überhaupt einen Läutereffekt zu erzielen. Die hohen Mengen an Läutermittel sind besonders bei Arsen- und Antimonoxid nachteilig, da sie stark toxisch und teuer sind. Zudem kann eine Zugabe von Läutermitteln die Eigenschaften des Glases unvorteilhaft beeinflussen sowie die Herstellungskosten - da es sich um in der Regel teure Verbindungen handelt - erhöhen. Aufgrund der Wechselwirkung mit dem Zinnfloatbad können Arsen- und Antimonoxid beim Floatprozeß nicht eingesetzt werden. Dadurch, daß hochschmelzende Gläser die für die Läuterung vorteilhafte Viskosität von  $< 10^2$  dPas erst oberhalb konventionell zugänglicher Temperaturen erreichen, gestaltet sich deren Läuterung schwierig bzw. ist eine effektive Läuterung überhaupt nicht möglich.

**[0015]** In einer Reihe von Patenten wird versucht, für hochschmelzende Gläser  $\text{SnO}_2$  als Läutermittel einzusetzen, dessen Maximum der Läutergasabgabe bei höheren Temperaturen liegt.

**[0016]** So ist beispielsweise aus der DE 196 03 698 C1 die Verwendung von 0,5 bis 2,0 Gew.-%  $\text{SnO}_2$  als Läutermittel zur Läuterung von alkalifreiem Aluminoborosilicatglas bekannt, wobei die Läuterung der Glasschmelze bei 1600 °C durchgeführt wird.

**[0017]** Die Verwendung von 0,02 bis 1,0 Mol.%  $\text{SnO}_2$  und von 0,02 bis 0,5 Mol.%  $\text{CeO}_2$  als Läutermittel zur Läuterung von chemisch vorspannbaren Aluminosilicatgläsern ist aus der DE 196 16 633 C1 bekannt. Die Läuterung wird bei 1580 °C in einem Pt-Tiegel durchgeführt.

**[0018]** Ebenfalls ist aus der DE 197 17 344 C1 die Verwendung von 0,5 bis 2,0 Gew.-%  $\text{SnO}_2$ , bevorzugt zusammen mit Nitraten, als Läutermittel zur Läuterung von alkalifreiem Aluminoborosilicatglas bekannt, wobei eine Läutertemperatur von 1620 °C in einem Quarztiegel eingestellt wird.

**[0019]** In der DE 197 39 912 C2 wird die Verwendung von 0,2 bis 1 Gew.-%  $\text{SnO}_2$  und 0,1 bis 0,5 Gew.-%  $\text{CeO}_2$  u.a. als Läutermittel genannt, wobei auf die

außergewöhnlich gute Läuterwirkung bei einer Kombination beider Läutermittel hingewiesen wird. Das beanspruchte Aluminoborosilicatglas wird bei einer Temperatur von 1620 °C in einem Tiegel aus  $\text{SiO}_2$ -Keramik geläutert.

**[0020]** Das Maximum des Läutergasabgabe von  $\text{SnO}_2$  liegt im oberen Bereich der konventionell erreichbaren Schmelztemperatur. Daher wird in all diesen Beispielen versucht, durch zumeist hohe Dosierung der Läutermittel eine Läuterung hochschmelzender Gläser zu erreichen, was sich oftmals negativ auf die Produkteigenschaften, wie im Fall von  $\text{SnO}_2$  auf die Kristallisationsstabilität, oder im Fall von färbenden Oxiden wie  $\text{CeO}_2$  auf den Farbort des Produkts auswirkt. Bei hochschmelzenden Gläsern liegt die Einschmelztemperatur im maximal zulässigen Temperaturbereich für die Wannen aus keramischen Feuerfest-Material oder Platin.

**[0021]** Für Aluminosilicatgläser und -glaskeramiken wird der für die Läuterung günstige Viskositätsbereich von  $< 10^2$  dPas erst oberhalb von 1700 °C erreicht, also in einem Temperaturbereich, der mit konventionellen Schmelztechnologien und Läuterverfahren nicht zugänglich ist.

**[0022]** Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Läuterung von Glasschmelzen zu finden, bei dem Läutergas durch Läutermittel in der Glasschmelze erzeugt wird, das es gestattet das Läuterpotential bekannter Läutermittel voll auszuschöpfen, das die Anwendung neuer Läutermittel ermöglicht, das die Läuterung hochschmelzender Gläser, insbesondere die Läuterung von Gläsern deren Viskosität von  $< 10^2$  dPas erst oberhalb 1700 °C erreicht wird, verbessert bzw. ermöglicht, das die Reboilneigung verringert, das auf toxische Läutermittel verzichtet oder deren Anwendung wesentlich reduziert und das eine niedrigere Dosierung der Läutermittel (bei gleichbleibender oder sogar verbesserter Läuterung) ermöglicht. Die Läutergasabgabe durch Läutermittel soll in einem Temperaturbereich erfolgen, in dem die Viskosität der Glasschmelze so niedrig ist, daß ein rascher Aufstieg der Blasen zur Oberfläche der Schmelze möglich ist.

**[0023]** Des weiteren soll das Verfahren eine, im Vergleich zum Stand der Technik, wesentliche Verkürzung der Läuterzeit und/oder wesentlich kleinere Läutervolumen ermöglichen.

**[0024]** Gelöst wird diese Aufgabe dadurch, daß ein Verfahren zur Läuterung von Glasschmelzen, bei dem Läutergas durch Läutermittel in der Glasschmelze erzeugt wird, bereitgestellt wird, bei dem die Glasschmelze auf eine Temperatur zwischen 1650 °C und 2800 °C aufgeheizt wird und das Maximum der Läutergasabgabe durch die Läutermittel oberhalb 1500 °C und bevorzugt oberhalb 1650 °C erfolgt.

**[0025]** Vorteilhafte Verfahrensmodifikationen sind Gegenstand der abhängigen Patentansprüche.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Läuterverfahrens bestehen im wesentlichen darin, daß im Gegensatz zum Stand der Technik das Läuterpotential bekannter

Läutermittel voll ausgeschöpft wird. Unter Verwendung üblicher Mengen an bekannten Läutermitteln wird eine verbesserte und somit effektivere Läuterung erzielt oder aber bei Verwendung von geringeren als den üblichen Mengen an bekannten Läutermitteln wird durch die höhere Läutertemperatur eine genau so gute Läuterung wie bisher erzielt.

**[0026]** Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es auch, für hochschmelzende Gläser eine sekundäre Läuterung durchzuführen. Dadurch, daß die Glasschmelze auf eine Temperatur zwischen 1650 °C und 2800 °C aufgeheizt wird und das Maximum der Läutergasabgabe durch die Läutermittel oberhalb 1500 °C erfolgt, werden erstmals in diesem Temperaturbereich spontane Läutergasblasen erzeugt. Der Temperaturbereich der Läutergasblasenbildung liegt über dem Temperaturbereich für das Einschmelzen des Glases. In die Läutergasblasen können die in der Glasschmelze nach dem Einschmelzen Verbliebenen Restgase, wie z. B. CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, eindiffundieren, auch wenn deren Partialdruck bereits unter 10<sup>5</sup> Pa liegt. Die Verminderung des Partialdruckes der Restgase führt zu einer deutlichen Reduktion der Reboilgefahr der Glasschmelze. Auf bislang übliche toxische Läutermittel wie As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kann gänzlich verzichtet bzw. deren Menge deutlich reduziert werden. Generell können die Läutermittel wesentlich geringer dosiert werden und das bei gleichbleibender oder gar verbesserter Läuterung der Glasschmelze. Außerdem wird eine deutliche Reduzierung der Läuterzeit erreicht und das Läutervolumen kann erheblich reduziert werden.

**[0027]** In einer bevorzugten Verfahrensführung wird die Glasschmelze zur Läuterung auf eine Temperatur zwischen 1700 °C und 2400 °C aufgeheizt, wobei das Maximum der Läutergaserzeugung durch die Läutermittel oberhalb 1600 °C und bevorzugt oberhalb 1700 °C erfolgt.

**[0028]** Neben der vorteilhaften chemischen Läuterung spielt die aufgrund der hohen Temperaturen verbesserte physikalische Läuterung eine große Rolle. Bei den hohen Temperaturen sinkt die Viskosität der Schmelze, womit die Blasenauftstiegsgeschwindigkeit wesentlich erhöht wird. So ist die Blasenauftstiegsgeschwindigkeit in einer 2400 °C heißen Glasschmelze etwa 100 mal größer als in einer entsprechenden 1600 °C heißen Schmelze. D. h. bei einer 100 mal höheren Aufstiegs geschwindigkeit kann die Aufenthaltszeit der Glasschmelze (Läuterzeit) um den Faktor 100 reduziert werden.

**[0029]** Außerdem ist die Diffusion der in der Schmelze gelösten Fremdgase (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>...) bei hohen Temperaturen höher als bei konventionellen Temperaturen. Damit läuft die Entgasung schneller ab. Die Gase diffundieren schneller in Läuterblasen. Weiterhin treten bei den hohen Temperaturen der Glasschmelze starke Konvektionen auf, die dafür sorgen, daß jedes Volumenelement der Glasschmelze in regelmäßigen Zeitabständen in den oberflächennahen Bereich der

Glasschmelze gelangt, wo aufgrund der Auftriebskräfte die Blasen ausgetrieben werden. Die Konvektion bewirkt zudem, daß jedes Volumenelement der Schmelze durch die heißesten Bereiche des Läuteraggregats transportiert wird und damit die Läutermittel ihr volles Potential entfalten können.

**[0030]** Die Überlagerung aller Effekte, chemische Läuterung, Aufblähen der Blasen aufgrund der hohen Temperatur, starke Konvektion und hohe Aufstiegs geschwindigkeit der Blasen aufgrund der niedrigen Viskosität bewirken eine schnelle und effektive Läuterung der Glasschmelze.

**[0031]** So beträgt beispielsweise die typische Läuterzeit für eine 50 cm tiefe und 1600 °C heiße Glasschmelze in einem 50 l Schmelzaggregat einen Tag, um Blasen mit einem Radius kleiner als 0,3 mm aufgrund des Auftriebs auszuläutern. Bei einer Läutertemperatur von 2400 °C ergibt sich hingegen eine Läuterzeit von 5 Minuten ohne Berücksichtigung der Konvektion und von 2 Minuten unter Berücksichtigung der Konvektion.

**[0032]** Bevorzugt wird dabei die Viskosität der Glasschmelze auf einen Wert kleiner als 10<sup>3</sup> dPas und besonders bevorzugt auf einen Wert kleiner als 10<sup>2</sup> dPas eingestellt. Es zeigte sich, daß der leichtere Blasenauftstieg aufgrund der niedrigeren Viskosität zwar wie erwartet einen positiven Einfluß auf die Läuterung hat, dieser Effekt aber nicht ausreicht um auf den Einsatz von Läutermitteln zu verzichten. Für Aluminosilicatgläser und -glaskeramiken wird eine Viskosität kleiner als 10<sup>2</sup> dPas oberhalb 1650 °C, oftmals oberhalb 1700 °C, erreicht, so daß diese Gläser erstmals einer effektiven, d.h. verbesserten und zeitsparenden Läuterung unterzogen werden können.

**[0033]** Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, wenn das Verfahren so geführt wird, daß die Glasschmelze auf die Temperatur eingestellt wird, bei der das Maximum der Läutergasabgabe durch die Läutermittel erfolgt, d.h. das mit einem Mindesteinsatz von Läutermittel ein Maximum an Läutergas erzeugt und abgegeben wird, und somit zur Läuterung der Glasschmelze beiträgt.

**[0034]** Um das erfindungsgemäße Läuterverfahren möglichst vorteilhaft zu führen, ist es zweckmäßig, wenn als Läutermittel Redox-Verbindungen zugegeben werden, insbesondere Redox-Oxide wie SnO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, PrO<sub>2</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TbO<sub>2</sub> und/oder Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Prinzipiell eignen sich alle Redox-Verbindungen deren Maxima der Läutergasabgabe oberhalb 1500 °C, insbesondere oberhalb 1600 °C liegen.

**[0035]** Interessant für die Redox-Läuterung sind auch einige Seltene-Erden-Oxide, deren Maximum der Läutergasabgabe ebenfalls über 1600°C liegt.

**[0036]** Dabei konnte gezeigt werden, daß bei bekannten Läutermitteln wie SnO<sub>2</sub> und CeO<sub>2</sub> bei Temperaturen oberhalb von 1500 °C das Maximum der Läutergasabgabe erfolgt, und daß überraschenderweise Redox-Oxide wie Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>,

$\text{Bi}_2\text{O}_5$ ,  $\text{PrO}_2$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TbO}_2$  und/oder  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  ebenfalls effektiv als Läutermittel einsetzbar sind, wobei deren Maxima der Läutersauerstoffabgabe ebenfalls oberhalb 1500 °C erfolgt.

**[0037]** In Tabelle 1 sind einige Beispiele solcher Redox-Verbindungen aufgeführt sowie der Temperaturbereich, in dem die Sauerstoffabgabe erfolgt. Die Temperaturen der Sauerstoffabgabe der Redox-Verbindungen hängen auch von der Glaszusammensetzung ab.

Tabelle 1

Redox-Reaktionen und Temperaturbereich maximaler Sauerstoffabgabe:	
Redox-Reaktion:	$\text{O}_2$ -Abgabe:
$2 \text{CeO}_2 = \text{Ce}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2} \text{O}_2$	1500 - 1700 °C
$\text{SnO}_2 = \text{SnO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	1600 - 1900 °C
$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2 \text{FeO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	1800 - 2000 °C
$\text{MoO}_3 = \text{MoO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$	1800 - 1900 °C
$\text{ZnO} = \text{Zn} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	1900 - 2100 °C
$2 \text{TiO}_2 = \text{Ti}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2} \text{O}_2$	2000 - 2200 °C
$\text{V}_2\text{O}_5 = \text{V}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$	2200 - 2400 °C
$\text{Bi}_2\text{O}_3 = 2 \text{Bi} + \frac{3}{2} \text{O}_2$	1700 - 1800 °C

**[0038]** Die in Tabelle 1 aufgezeigten Temperaturbereiche wurden an Alumosilicatgläsern ermittelt.

**[0039]** Die Erfindung ist nicht auf diese Redox-Verbindungen bzw. auf polyvalente Redox-Verbindungen beschränkt. Es kommen für die Redox-Läuterung auch Verbindungen in Frage, die bei Temperaturen zwischen 1600°C und 2400°C Sauerstoff abgeben und in die metallische Form übergehen, wie z.B.  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

**[0040]** Welche Redox-Verbindung als Läutermittel eingesetzt wird, hängt von den sonstigen Anforderungen an das Glas ab.

Viele der Redox-Verbindungen färben das Glas ein. Hier wirkt sich positiv aus, daß nach dem beanspruchten Verfahren bereits geringe Mengen an Läutermittel, zum Teil < 0,2 Gew%, die Läuterung deutlich verbessern.

Neben der Farbwirkung sind die Seltene-Erden-Oxide zum Teil sehr teuer und kommen nur in Ausnahmefällen in Frage.

**[0041]** Durch die Vielzahl der einsatzfähigen Redox-Verbindungen kann mit Hilfe des beanspruchten Verfahrens in vielen Fällen auf den Einsatz der toxischen antimon- und/oder arsenhaltigen Läutermittel ganz verzichtet werden.

**[0042]** Neben dem Redox-Läutermittel können auch anorganische Salze als Läutermittel für die Hochtemperaturläuterung eingesetzt werden, die oberhalb

1500 °C, insbesondere oberhalb 1600 °C einen Dampfdruck von größer  $10^5$  Pa besitzen. Bevorzugt werden dabei als anorganische Salze Halogenide als Läutermittel dem Gemenge zugegeben.

**[0043]** Wie bereits beschrieben, beruht die Läuterwirkung der Halogenide darin, daß sie in den gasförmigen Zustand übergehen. Chloride, deren Maximum der Läutergasabgabe über 1500°C, insbesondere oberhalb 1600 °C liegt, sind z.B.  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{LaCl}_3$ ,  $\text{CeCl}_3$ ,  $\text{YbCl}_2$ ,  $\text{ErCl}_3$  und  $\text{PrCl}_3$ . Neben den Chloriden besitzen insbesondere viele Fluoride einen Dampfdruck von >  $10^5$  Pa oberhalb 1500°C, wie z.B.  $\text{LiF}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{KF}$ ,  $\text{ZnF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{CeF}_2$  oder eine Reihe von Seltene-Erden-Fluoride.

**[0044]** Auch eine Reihe von Bromiden besitzt einen Dampfdruck von >  $10^5$  Pa oberhalb von 1500°C und kann prinzipiell als Läutermittel erfindungsgemäß eingesetzt werden. Soweit möglich sollte jedoch deren Einsatz vermieden werden, aus gesundheitlichen Gründen.

**[0045]** Bei der Halogenid-Läuterung ist darauf zu achten, daß jeweils das Halogenid mit dem niedrigsten Dampfdruck sich zuerst bildet und verdampft, unabhängig davon, in welcher Verbindung das Halogenid dem Gemenge zugegeben wurde. Enthält das Glas z.B. Lithiumoxid und wird  $\text{KCl}$  als Läutermittel zugegeben, dann verdampft  $\text{LiCl}$  bei etwa 1350°C und nicht das  $\text{KCl}$  bei über 1500°C. Das Chlor kann auch als  $\text{HCl}$  aus der Glasschmelze entweichen.

**[0046]** Die oben genannte Halogenid-Läutermittel können ihre Läuterwirkung oberhalb 1500°C nur dann entfalten, wenn das Glas keine Komponenten enthält, die Halogenide mit einer niedrigeren Verdampfungstemperatur bilden können.

**[0047]** Die Läuterwirkung der Halogenide hängt auch davon ab, wie hoch die Löslichkeit der Halogenide im Glas ist.

**[0048]** Ebenfalls von Vorteil ist es, wenn als Läutermittel anorganische Salze zugegeben werden, die sich oberhalb 1500 °C, insbesondere oberhalb 1600 °C, unter Läutergasabgabe zersetzen und die Zersetzungsprodukte einen Gasdruck von größer  $10^5$  Pa besitzen. Bevorzugt kommen dabei die anorganischen Salze zum Einsatz, die Oxo-Anionen, insbesondere Sulfate enthalten. So erreicht reines  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  einen Gasdruck von größer  $10^5$  Pa bei etwa 1850 °C. Bei den Sulfaten findet eine Zersetzung unter Bildung von  $\text{SO}_2$  und  $\text{O}_2$  statt.

**[0049]** Bevorzugte Sulfate mit Zersetzungstemperaturen über 1500 °C sind z.B.  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$  und  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ . Das Verfahren ist nicht auf die aufgeführten Sulfate beschränkt. Eine effektive Läuterwirkung kann auch bei der Sulfat-Läuterung nur erreicht werden, wenn die Löslichkeit der Sulfate in dem zu läuternden Glas ausreichend hoch ist.

**[0050]** Besonders bei Alumosilicatgläsern ist die Löslichkeit der Sulfate relativ gering, so daß die Sulfate oft nur in Kombination mit anderen Läutermitteln eingesetzt werden können.

[0051] Die Läutergasabgabe wird bevorzugt durch ein Läutermittel oder durch die Kombination mehrerer Läutermittel eingestellt.

[0052] Bevorzugt werden nichttoxische Läutermittel zugegeben.

[0053] In einer weiteren, bevorzugten Verfahrensführung wird die Läuterung durch eingangs erwähnte physikalische Läutermethoden unterstützt.

[0054] Die Glasschmelze wird bevorzugt in einem zwangsgekühlten Tiegel oder in einer zwangsgekühlten Wanne erhitzt. Besonders bevorzugt wird die Glasschmelze in einem zwangsgekühlten Skultiegel mittels Hochfrequenz erhitzt.

[0055] Besonders hochschmelzende Gläser, die eine Viskosität von  $< 10^2$  dPas erst oberhalb 1650 °C ausweisen, werden mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens effektiv geläutert.

[0056] Die notwendige Läutermittelmenge liegt im Bereich 0,01 bis 3 Gew.-% und ist somit von der Läutertemperatur sowie der Läuterzeit abhängig. Je nach geforderter Läutertemperatur kann man aus Tabelle 1 das optimale Redox-Läutermittel oder eine Kombination von optimalen Redox-Läutermitteln auswählen. Umgekehrt bietet Tabelle 1 einen Anhaltspunkt, um die Läutertemperatur, bei der das Maximum der Läutergasabgabe durch die Läutermittel erfolgt, zu bestimmen. Für jede Glasschmelze kann dann für ein bestimmtes Läutermittel bzw. für mehrere bestimmte Läutermittel die optimale Läutertemperatur leicht experimentell ermittelt werden. Dabei spielt bei der Auswahl der Läutermittel die Viskosität der Schmelze eine wichtige Rolle. Zur effektiven Läuterung sollte die Viskosität kleiner als  $10^3$  dPas und bevorzugt kleiner als  $10^2$  dPas sein. Je niedriger die Viskosität um so günstiger ist dies für die Läuterung. Als begrenzender Faktor der Optimierung sind die Energiekosten für die Beheizung des Hochtemperaturläuterteils zu sehen, die mit steigender Läutertemperatur aufgrund der steigenden Energieverluste über die Wandung des Schmelzaggregats ansteigen.

[0057] Der Energieverlust bei den hohen Schmelztemperaturen kann dadurch klein gehalten werden, daß der benötigte Läutertiegel auf Grund der hohen Läutergeschwindigkeit klein dimensioniert werden kann.

[0058] Bei Gläsern mit leicht flüchtigen Bestandteilen muß darauf geachtet werden, daß mit zunehmender Läutertemperatur die Verdampfung dieser leicht flüchtigen Komponenten zunimmt.

[0059] Die folgenden Abbildungen und Beispiele verdeutlichen die Erfindung.

[0060] Es zeigen:

Fig. 1: die Blasenzahl pro 100 cm<sup>3</sup> Alumosilicatglas, sowie die Blasengröße gegen die Läutertemperatur

Fig. 2: die Blasenzahl pro 100 cm<sup>3</sup> Alumosilicatglas, sowie die Blasengröße gegen die Läutertemperatur

tertemperatur, wobei das Alumosilicatglas erfindungsgemäß geläutert wurde.

[0061] Für ein Alumosilicatglas der Zusammensetzung (in Gew.-%):

Li<sub>2</sub>O: 3,75; Na<sub>2</sub>O: 0,50; MgO: 0,50; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 22,0; SiO<sub>2</sub>: 65,0; TiO<sub>2</sub>: 2,5; V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0,3; ZnO: 1,75; ZrO<sub>2</sub>: 1,7; BaO: 2,0

wurde eine optimale Läuterungstemperatur von 2300 °C gefunden (Fig1.). Durch die Zugabe von nur 0,09 Gew.-% SnO<sub>2</sub> konnte die optimale Läutertemperatur auf 2000 °C abgesenkt werden (Fig. 2).

[0062] Bei Borosilicatgläsern (Schott Glas 8412) wurden sehr gute Blasenqualitäten bei Läutertemperaturen im Bereich um 1900 °C in Verbindung mit geringen Mengen an Eisenoxid und Sulfat als Läutermittel erhalten. Die erreichte Blasenqualität ist besser (ca. Faktor 4) als im Referenzversuch mit Arsenoxid als Läutermittel und klassischen Läutertemperaturen von 1600 °C.

[0063] In Kalk-Natron-Glas (Fernsehschirmglas) konnten sehr gute Ergebnisse bezüglich der Blasenzahl mit CeO<sub>2</sub>, ZnO, TiO<sub>2</sub> und Temperaturen um 1800 °C bis 2000 °C erreicht werden. Die hier erreichte Blasenqualität ist deutlich besser als eine Antimonoxidläuterung bei konventionellen Temperaturen.

[0064] Die notwendigen Läuterzeiten liegen bei allen drei Beispielen für das Hochtemperaturverfahren im Bereich von 30 Minuten. Dies sind deutlich kürzere Läuterzeiten als bei der Verwendung der toxischen Läutermittel Arsen- oder Antimonoxid und konventionellen Läutertemperaturen von etwa 1600 °C. Hier wurde in Tiegelversuchen ermittelt, daß zur Erreichung vergleichbarer Blasenzahlen wie bei der Hochtemperaturläuterung beim konventionellen Schmelzen mit Arsen- oder Antimonoxid. Läuterzeiten von mindestens 3 Stunden notwendig sind. Die kürzeren Läuterzeiten der Hochtemperaturversuche sind auf die höheren Läutertemperaturen zurückzuführen. Je höher die Temperatur der Redoxreaktion, um so schneller ist die Blasenbildung und das Blasenwachstum aufgrund der mit zunehmender Temperaturen steigenden Diffusionskoeffizienten und um so schneller ist der Blasenanstieg aufgrund der niedrigeren Viskosität der Schmelze.

[0065] Läutermittel wie CeO<sub>2</sub> oder SnO<sub>2</sub> zeigen in Tiegelversuchen bei höheren Temperaturen eine wesentlich effektivere läuternde Wirkung als bei konventionell zugänglichen Temperaturen. Bei Cer- und Zinnoxid ist dies dadurch zu erklären, daß diese Oxide zwar im Bereich um 1500 °C bis 1600 °C bereits erste Sauerstoffabgaben aufweisen, eine signifikante Verschiebung des Gleichgewichts in die reduzierte Form tritt allerdings, wie sich in vorliegender Erfindung herausstellte, erst oberhalb konventionell erreichbarer Temperaturen auf. Bei Sulfat ergaben Versuche, daß

die Zersetzung mit zunehmender Läutertemperatur bis 2400 °C stetig ansteigt, was sich in einer Abnahme des Restsulfatgehaltes äußert. Die läuternde Wirkung des Sulfat wird um so besser, je höher die Läutertemperatur ist. Außerdem ist die Reboil-Anfälligkeit eines bei hohen Temperaturen sulfatgeläuterten Glases signifikant reduziert, da der Restsulfatgehalt kleiner ist.

[0066] Die beim erfindungsgemäßen Verfahren erforderlichen hohen Temperaturen können beispielsweise durch die induktive Einkopplung eines elektromagnetischen Feldes mit Frequenzen, vorzugsweise im Bereich von 10 kHz bis 5 Mhz (Hochfrequenzschmelzen) erreicht wurden. Das elektromagnetische Feld erzeugt in der, in der Regel vorerhitzten, elektrisch leitfähigen Glasschmelze Wechselströme, die aufgrund der Joule'schen Wärme zu einem direkten Aufheizen der Schmelzen auf die genannten Temperaturen führt. Vorzugsweise besitzen die so erhitzten Glasschmelzen eine elektrische Leitfähigkeit von  $> 0,01 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bei etwa 1600 °C. Da bei diesem Verfahren der Energieantrag direkt in die Schmelze erfolgt, ist es möglich den Wandbereich des Schmelzaggregates zu kühlen. Dies kann durch freie Abstrahlung, Luftkühlung oder Wasserkühlung erfolgen. Bewährt als langzeitstabiles Läuteraggregat haben sich sogenannte Skultiegel aus wassergekühlten Kupferrohren wie sie z.B. für die Kristallzüchtung in der DE 33 16 546 C1 beschrieben werden. Die metallischen Wände sind dabei durch Schlitzzung so konzeptioniert, daß sie für Hochfrequenzstrahlung transparent sind. Durch die Wasserkühlung im Wandbereich der Schmelze bildet sich eine Schicht aus arteigenem Material in der die Schmelze eingebettet ist. Damit sind Schmelztemperaturen bis 3000 °C erreichbar. Die Begrenzung ist im wesentlichen nur durch die maximal verfügbare Leistung des Hochfrequenzgenerators sowie die maximal über das Kühlwasser abführbare Leistung gegeben. Das solche Aggregate zur Läuterung von Glas eingesetzt werden können, wird in den Schriften EP 0 176 897 B1, US 4, 780, 121, EP 0 462 028 A1 und WO 92/15531 A1 beschrieben. Dabei werden konventionell erreichbare Läutertemperaturen bis 1600 °C beschrieben während in der EP 0 462 028 A1 auch auf die Vorteile hoher Schmelztemperaturen über 2000 °C und der damit verbesserten physikalischen Läuterung hingewiesen wird.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Läuterung von Glasschmelzen, bei dem Läutergas durch Läutermittel in der Glasschmelze erzeugt wird,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß die Glasschmelze auf eine Temperatur zwischen 1650 °C und 2800 °C aufgeheizt wird und das Maximum der Läutergasabgabe durch die Läutermittel oberhalb 1500 °C erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1,

**dadurch gekennzeichnet,**

daß die Glasschmelze auf eine Temperatur zwischen 1700 °C und 2400 °C aufgeheizt wird und das Maximum der Läutergasabgabe durch die Läutermittel oberhalb 1600 °C erfolgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß die Viskosität der Glasschmelze auf einen Wert kleiner  $10^3$  dPas eingestellt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß die Viskosität der Glasschmelze auf einen Wert kleiner als  $10^2$  dPas eingestellt wird
5. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß die Glasschmelze auf die Temperatur aufgeheizt wird, bei der das Maximum der Läutergasabgabe durch die Läutermittel erfolgt.
6. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß als Läutermittel Redox-Verbindungen, insbesondere Redox-Oxide wie  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_5$ ,  $\text{PrO}_2$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TbO}_2$  und/oder  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  zugegeben werden.
7. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß als Läutermittel Metalloxide zugegeben werden, die beim Läutervorgang Sauerstoff abgeben und in den metallischen Zustand übergehen.
8. Verfahren nach Anspruch 7,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß als Läutermittel Metalloxide wie  $\text{ZnO}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  und/oder  $\text{SnO}$  zugegeben werden.
9. Verfahren nach wenigstens einen der Ansprüche 1 bis 8,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß als Läutermittel anorganische Salze zugegeben werden, die oberhalb 1500 °C, insbesondere oberhalb 1600 °C einen Dampfdruck von größer  $10^5$  Pa besitzen.
10. Verfahren nach Anspruch 9,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß als anorganischen Salze Halogenide zugegeben werden, insbesondere Chloride wie  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{LaCl}_3$ ,  $\text{CeCl}_3$ ,  $\text{YbCl}_2$ ,  $\text{ErCl}_3$ ,  $\text{PrCl}_3$  oder Fluoride wie  $\text{LiF}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{KF}$ ,  $\text{ZnF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ,

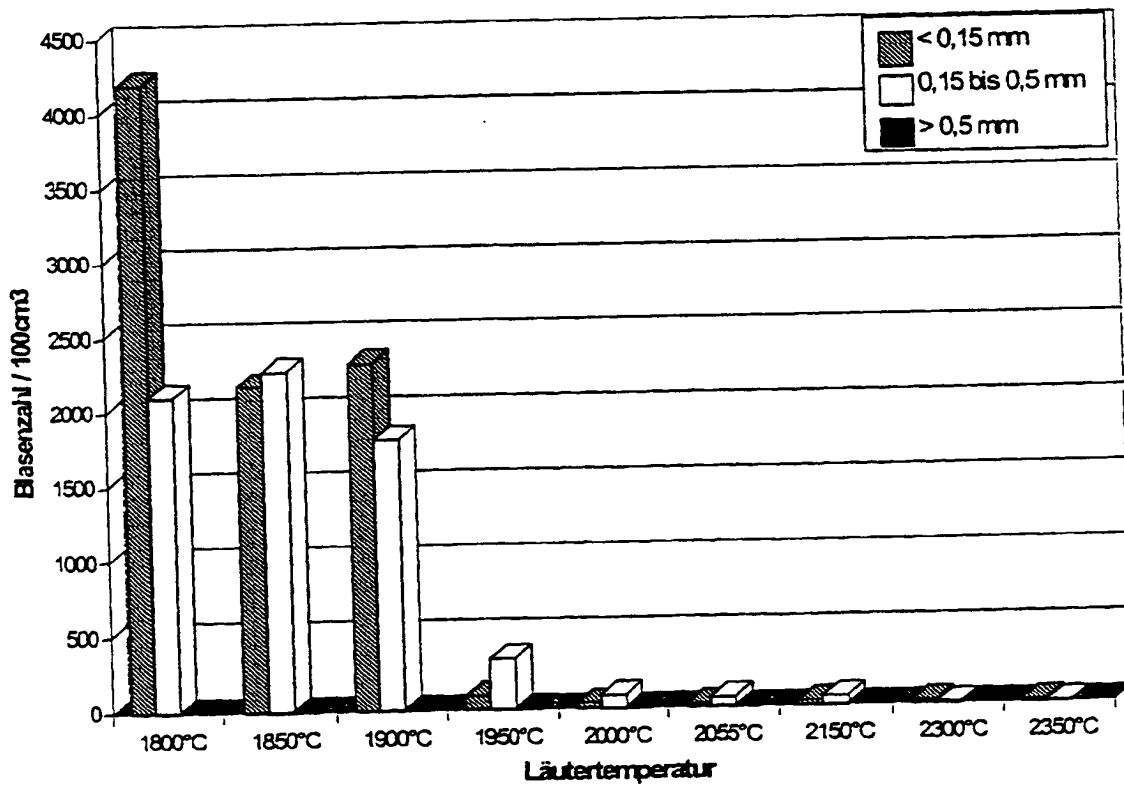
CeF<sub>3</sub> oder Seltene-Erden-Fluoride.

11. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 10,  
**dadurch gekennzeichnet,** 5  
 daß als Läutermittel anorganische Salze zugegeben werden, die sich oberhalb 1500 °C, insbesondere oberhalb 1600 °C unter Läutergasabgabe zersetzen und die Zersetzungsprodukte einen Gasdruck von größer 10<sup>5</sup> Pa besitzen. 10
  
12. Verfahren nach Anspruch 11,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
 daß als anorganischen Salze Verbindungen, die Oxo-Anionen enthalten, zugegeben werden, insbesondere Sulfate wie K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub>, SrSO<sub>4</sub>, BaSO<sub>4</sub>, La<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. 15
  
13. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 12, 20  
**dadurch gekennzeichnet,**  
 daß die Läutergasabgabe durch ein oder mehrere Läutermittel eingestellt wird.
  
14. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 13, 25  
**dadurch gekennzeichnet,**  
 daß nichttoxische Läutermittel zugegeben werden.
  
15. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 14, 30  
**dadurch gekennzeichnet,**  
 daß die Läuterung durch physikalische Läutermethoden unterstützt wird. 35
  
16. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 15,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
 daß die Glasschmelze in einem zwangsgekühlten Tiegel oder einer zwangsgekühlten Wanne erhitzt wird. 40
  
17. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 15,  
**dadurch gekennzeichnet,** 45  
 daß die Glasschmelze in einem zwangsgekühlten Skultiegel mittels Hochfrequenz erhitzt wird.

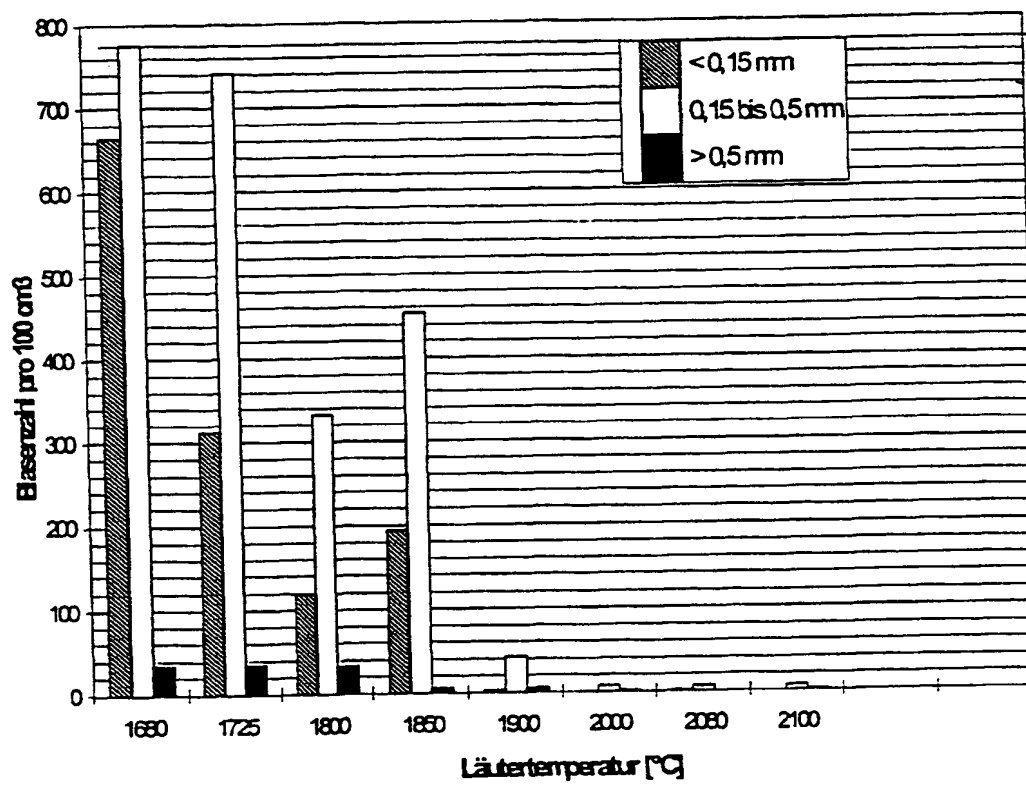
50

55





Figur 1



Figur 2



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER TEILRECHERCHENBERICHT

der nach Regel 45 des Europäischen Patent-  
übereinkommens für das weitere Verfahren als  
europäischer Recherchenbericht gilt

Nummer der Anmeldung

EP 00 11 7289

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	EP 0 156 479 A (ENGLISH ELECTRIC CO. LTD.) 2. Oktober 1985 (1985-10-02)	1-6,13, 14	C03B5/225 C03B5/02
Y	* Seite 9, Zeile 18 - Seite 10, Zeile 16; Anspruch 1 *	15-17	C03B5/44 C03C1/00
Y	WO 83 00685 A (J.N.CARMEN) 3. März 1983 (1983-03-03)	15,16	
A	* Seite 13, Zeile 10 - Zeile 20; Abbildung 1 *	1	
Y	V.V.NEZHENTSEV ET AL.: "Use of induction furnaces with cold crucible for melting hard glasses" GLASS AND CERAMICS, Bd. 43, Nr. 9-10, September 1986 (1986-09) - Oktober 1986 (1986-10), Seiten 391-396, XP002149729 CONSULTANTS BUREAU, NEW YORK, US ISSN: 0361-7610 * das ganze Dokument *	15-17	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C03B C03C
UNVOLLSTÄNDIGE RECHERCHE			
<p>Die Recherchenabteilung ist der Auffassung, daß ein oder mehrere Ansprüche, den Vorschriften des EPU in einem solchen Umfang nicht entspricht bzw. entsprechen, daß sinnvolle Ermittlungen über den Stand der Technik für diese Ansprüche nicht, bzw. nur teilweise, möglich sind.</p> <p>Vollständig recherchierte Patentansprüche:</p> <p>Unvollständig recherchierte Patentansprüche:</p> <p>Nicht recherchierte Patentansprüche:</p> <p>Grund für die Beschränkung der Recherche:</p> <p><b>Siehe Ergänzungsblatt C</b></p>			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
DEN HAAG		24. Oktober 2000	
		Prüfer	
		Stroud, J	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN			
<p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument</p> <p>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 03 82 (P4C08)



Europäisches  
Patentamt

**EUROPÄISCHER  
TEILRECHERCHENBERICHT**

Nummer der Anmeldung  
EP 00 11 7289

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	
X	DE 15 96 737 B (BARR & STROUD LTD.) 25. Februar 1971 (1971-02-25) * Spalte 3, Zeile 13 - Zeile 52; Anspruch 1 *	1-5, 13-15	
X	SU 0 133 204 A (E.V.PODUSHKO ET AL.) Dezember 1960 (1960-12) * das ganze Dokument *	1-5,7,8, 13	
X	GB 0 845 982 A (ELEMELT CO. LTD.)  * Seite 1, Zeile 70 - Seite 2, Zeile 48 *	1,9,10, 13-15	
D,X	DE 197 39 912 C (SCHOTT GLAS) 10. Dezember 1998 (1998-12-10) * Seite 4, Zeile 44 - Zeile 59; Beispiele 1-5; Tabelle 1 *	1,3-6	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
D,X	DE 196 17 344 C (SCHOTT GLAS) 7. August 1997 (1997-08-07) * Seite 3, Zeile 42 - Zeile 63; Beispiele 1-5; Tabelle 1 *	1,3-6	
D,X	DE 196 03 698 C (SCHOTT GLASWERKE) 28. August 1997 (1997-08-28) * Seite 3, Zeile 24 - Seite 4, Zeile 44; Tabelle 1 *	1,3-8,13	
D,X	DE 196 16 633 C (SCHOTT GLASWERKE) 7. Mai 1997 (1997-05-07) * Seite 3, Zeile 44 - Zeile 56 * * Seite 4, Zeile 20 - Zeile 25; Tabelle 1 *	1,6-9,13	
X	DE 197 47 354 C (SCHOTT GLAS) 24. Dezember 1998 (1998-12-24) * Seite 3, Zeile 31 - Seite 4, Zeile 1 *	1,6	
	--- -/--		

EPO FORM 1503 03.82 (P04C12)



Europäisches  
Patentamt

**EUROPÄISCHER  
TEILRECHERCHENBERICHT**

Nummer der Anmeldung  
EP 00 11 7289

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	
X	FR 776 403 A (CORNING GLASS WORKS) 24. Januar 1934 (1934-01-24) * Seite 2, Zeile 10 - Zeile 74 *	1,9,10	
X	US 3 511 629 A (W.C.BAUER ET AL.) 12. Mai 1970 (1970-05-12) * Ansprüche 1,2,5-7 *	1,11	
X	US 4 110 097 A (F.E.CHEVALLIER ET A.) 29. August 1978 (1978-08-29) * Beispiele 2-4; Tabellen II,III *	1,3,7-10	
X	US 5 665 137 A (J.HUANG) 9. September 1997 (1997-09-09) * Ansprüche 1-9 *	1,6,13	
A	FR 2 033 386 A (AMERICAN OPTICAL CORP.) 4. Dezember 1970 (1970-12-04) * Seite 8, Zeile 27 - Zeile 34; Ansprüche 1,11-17 *	1,6-12	
A	FR 756 495 A (CORNING GLASS WORKS) 8. Dezember 1933 (1933-12-08) * das ganze Dokument *	1,9,10	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)

1  
EPO FORM 1503 03.82 (P04C12)



Europäisches  
Patentamt

UNVOLLSTÄNDIGE RECHERCHE  
ERGÄNZUNGSBLATT C

Nummer der Anmeldung  
EP 00 11 7289

Vollständig recherchierte Ansprüche:  
6,8,10,12,16,17

Unvollständig recherchierte Ansprüche:  
1-5,7,9,11,13-15

Grund für die Beschränkung der Recherche:

Die geltenden Patentansprüche 1-5,7,9,11,13-15 beziehen sich auf ein Verfahren, jeweils charakterisiert durch eine erstrebenswerte Eigenschaft des Läutermittels, nämlich Maximumgasabgabe oberhalb 1500°C. Die Patentansprüche umfassen daher alle Hochtemperaturläuterverfahren mittels Läutermittel, die diese Eigenschaft aufweisen, wohingegen die Patentanmeldung Stütze durch die Beschreibung im Sinne von Art. 83 EPÜ nur für eine begrenzte Zahl solcher Läutermittel. Im vorliegenden Fall fehlen den Patentansprüchen die entsprechende Stütze bzw. der Patentanmeldung die nötige Offenbarung in einem solchen Maße, daß eine sinnvolle Recherche über den gesamten erstrebten Schutzbereich unmöglich erscheint. Desungeachtet fehlt den Patentansprüchen auch die in Art. 84 EPÜ geforderte Klarheit, nachdem in ihnen versucht wird, das Verfahren über das jeweils erstrebte Ergebnis zu definieren. Auch dieser Mangel an Klarheit ist dergestalt, daß er eine sinnvolle Recherche über den gesamten erstrebten Schutzbereich unmöglich macht.

Darüberhinaus ist es unmöglich, den vom Anmelder gewählten Begriff: Maximumgasabgabe oberhalb 1500°C, mit dem zu vergleichen, was der Stand der Technik hierzu offenbart. Die Verwendung dieses Begriffes muss im gegebenen Zusammenhang als Mangel an Klarheit im Sinne von Art. 84 EPÜ erscheinen. Der Mangel an Klarheit ist dergestalt, daß er eine sinnvolle vollständige Recherche unmöglich macht.

Daher wurde die Recherche auf die Teile der Patentansprüche gerichtet, welche im o.a. Sinne als klar, gestützt oder offenbart erscheinen, nämlich die Verfahren nach Ansprüchen 6,8,10,12, wo die Läutermittel mit Formel angegeben sind. Die zusätzlichen Merkmalen von Ansprüchen 16,17 wurden dabei mitrecherchiert.

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 11 7289

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.  
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

24-10-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0156479 A	02-10-1985	AT 42088 T	15-04-1989
		AU 579349 B	24-11-1988
		AU 3900185 A	05-09-1985
		CA 1230893 A	29-12-1987
		DE 3569364 D	18-05-1989
		GB 2154575 A,B	11-09-1985
		JP 60255634 A	17-12-1985
		ZA 8501357 A	30-10-1985
WO 8300685 A	03-03-1983	EP 0087409 A	07-09-1983
DE 1596737 B	25-02-1971	DE 1596737 A	25-02-1971
SU 0133204 A		KEINE	
GB 0845982 A		KEINE	
DE 19739912 C	10-12-1998	EP 0901990 A	17-03-1999
		JP 11157869 A	15-06-1999
		SG 67539 A	21-09-1999
		US 6096670 A	01-08-2000
DE 19617344 C	07-08-1997	DE 59700947 D	10-02-2000
		EP 0805125 A	05-11-1997
		JP 10036133 A	10-02-1998
		US 5908703 A	01-06-1999
DE 19603698 C	28-08-1997	DE 59604168 D	17-02-2000
		EP 0787693 A	06-08-1997
		JP 9208253 A	12-08-1997
		US 5770535 A	23-06-1998
DE 19616633 C	07-05-1997	JP 10072238 A	17-03-1998
		US 5895768 A	20-04-1999
DE 19747354 C	24-12-1998	BR 9804064 A	09-11-1999
		CN 1217300 A	26-05-1999
		EP 0913366 A	06-05-1999
		HU 9802469 A	28-07-1999
		JP 11217236 A	10-08-1999
		US 6074969 A	13-06-2000
FR 776403 A	24-01-1934	BE 404066 A	
		BE 488656 A	
		CH 281094 A	29-02-1952
		DE 629218 C	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 11 7289

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.  
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

24-10-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR 776403 A		DE 892660 C	23-07-1951
		FR 985684 A	
		GB 416473 A	
		GB 645171 A	
		NL 70038 C	05-12-1950
		US 2533103 A	
US 3511629 A	12-05-1970	KEINE	
US 4110097 A	29-08-1978	FR 2281902 A	12-03-1976
		AT 366014 B	10-03-1982
		AT 629475 A	15-07-1981
		BE 832408 A	13-02-1976
		CA 1073213 A	11-03-1980
		CA 1085168 A	09-09-1980
		CH 595291 A	15-02-1978
		DE 2535937 A	26-02-1976
		DK 368075 A	15-02-1976
		ES 440243 A	01-05-1977
		GB 1514317 A	14-06-1978
		IT 1041566 B	10-01-1980
		JP 1205708 C	11-05-1984
		JP 51045113 A	17-04-1976
		JP 58037255 B	15-08-1983
		LU 73202 A	13-08-1976
		NL 7509629 A,C	17-02-1976
		NO 752828 A,B,	17-02-1976
		SE 413397 B	27-05-1980
		SE 7509072 A	16-02-1976
		US 4110098 A	29-08-1978
		US 4113459 A	12-09-1978
US 5665137 A	09-09-1997	KEINE	
FR 2033386 A	04-12-1970	US 3830749 A	20-08-1974
		DE 2002365 A	10-09-1970
		NL 7002390 A	26-08-1970
		US 3954656 A	04-05-1976
FR 756495 A	08-12-1933	GB 396015 A	

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82